

DOI: 10.17725/rensit.2020.12.017

Термодинамика и нижняя граница размеров ее применимости Товбин Ю.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://igic.ras.ru/>

Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020, рецензирована 21.02.2020, принята 24.02.2020

Аннотация. Для описания размерных флуктуаций использованы молекулярная теория на основе модели решеточного газа, которая единственная дает равноточные результаты во всем диапазоне плотностей, и разностное исчисление, отражающее дискретное строение вещества. Нижний предел применимости термодинамики связан с определением размеров, для которых при расчете термодинамических функций можно пренебречь как дискретностью вещества, так и вкладами самопроизвольных флуктуаций. Построены оценки размеров двумерных и трехмерных изолированных капель и для их внутренних областей фаз, меньше которых не могут применяться термодинамические подходы. Получено, что влияние межмолекулярных взаимодействий и движений молекул в плотных фазах максимально проявляется при средних плотностях. Это сохраняет оценки на размерные флуктуации, которые наиболее важны для малых и больших плотностей. Результаты ориентированы на широкий спектр малых систем, возникающих при формировании новой фазы в объеме и в высокодисперсных системах.

Ключевые слова: термодинамика, молекулярная теория, модель решеточного газа, малые системы, дискретность вещества, флуктуации, разностное исчисление

УДК 541.12+536.77

Для цитирования: Товбин Ю.К. Термодинамика и нижняя граница размеров ее применимости.

РЭНСИТ, 2020, 12(1):17-28; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.017.

Thermodynamics and the bottom size limit of its applicability Yuri K. Tovbin

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, <http://igic.ras.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: tovbinyk@mail.ru

Received February 14, 2020; revised February 21, 2020; accepted February 24, 2020

Abstract. For the description of the size fluctuations the molecular theory on the basis of the lattice-gas model, which unique gives equal-accuracy results in all range of density, and the finite-difference calculation reflecting a discrete structure of substance, are used. The bottom limit of the thermodynamics applicability is defined by a size for which at calculations of the thermodynamic functions both the discreteness of a substance and the contributions from spontaneous fluctuations can be ignored. Estimations of the sizes of the two-dimensional and spherical isolated drops and for their internal areas of phases are constructed, less which thermodynamic approaches cannot be applied. It is received that an influence of intermolecular interactions and movements of molecules in dense phases on size fluctuations is as much as possible shown at average density. It keeps estimations for size fluctuations which are most important for small and large densities. The received estimations are focused on a wide spectrum of the small systems arising at formation of a new phase and in high-dispersed systems

Keywords: thermodynamics, molecular theory, lattice gas model, small systems, discreteness of substance, fluctuations, difference calculus

PACS: 64.60.My 64.60.Q- 68.35.Md 82.60.Nh

For citation: Yuri K. Tovbin. Thermodynamics and the bottom size limit of its applicability. RENSIT, 2020, 12(1):17-28; DOI: 10.17725/rensit.2020.12.017.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (18)
2. УЧЕТ ДИСКРЕТНОСТИ ВЕЩЕСТВА (19)
3. СРАВНЕНИЕ КОНТИНУАЛЬНОГО И ДИСКРЕТНОГО ИСЧИСЛЕНИЙ (21)
4. ДВУМЕРНАЯ КАПЛЯ (22)
5. ТРЕХМЕРНАЯ КАПЛЯ (23)
6. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФЛУКТУАЦИЙ (24)
7. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА (25)
8. ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И НЕОДНОРОДНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ (25)
9. ОБСУЖДЕНИЕ (26)
10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (27)

ЛИТЕРАТУРА (27)

1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика – феноменологическая наука о наиболее общих тепловых свойствах макроскопических тел. Она рассматривает явления, обусловленные совокупным действием огромного числа непрерывно движущихся молекул или других частиц, из которых состоят окружающие нас тела, без каких-либо моделей относительно их движения. В развитие к термодинамическому методу Дж.В. Гиббс (1902) [1] предложил и статистический метод изучения свойств макроскопических тел, с самого начала основанного на модельных атомно-молекулярных представлениях. Этот метод решения задачи с самого начала прослеживает атомно-молекулярный механизм явлений. При построении статистической механики Гиббсом впервые было показано, что уменьшение размера системы приводит к увеличению флуктуаций. Этот принципиально новый фактор может быть учтен только в рамках молекулярных теорий [2]. Статистический метод позволяет дать строгое обоснование законов термодинамики, и установить границы их применимости. Основы термодинамики строились на постулатах, вытекающих из экспериментальных измерений макроскопических систем, поэтому в [1] нет строгих ограничений на область ее применения.

Вопрос о нижнем пределе характерного линейного размера R_l области, к которой применим термодинамический подход,

неоднократно осуждался в литературе (см. [3-5]), причем многочисленные попытки поиска ограничений на значения радиуса R_l малых тел ограничивались обсуждением применимости уравнения Кельвина для капель и пузырьков и уравнения Гиббса-Оствальда-Фреднлиха для растворимости малых тел.

Следует указать на большую активность обсуждения разных аспектов изучения малых тел, которые появились в последнее время [6]. Этот интерес вызван переходом экспериментальной техники на новый уровень пространственного разрешения за последние 15-20 лет. В настоящее время в литературе обсуждается достаточно широкий спектр малых систем, которые относят к так называемым «микро-реакторам»: микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, олигомеры, полимерные частицы, и т.д., а также модификации систем «микро-реакторов» по мере увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и т.д. Внимание привлекают также процессы адсорбции веществ из пара и жидкости на поверхности ультрадисперсных частиц и диффузия внутри них.

Наличие флуктуаций является единственным критерием на использование самих термодинамических подходов, вместо анализа их следствий, какими являются уравнения Кельвина и Гиббса-Оствальда-Фреднлиха. Поэтому величина вклада флуктуаций определяет нижнюю границу использования обычных уравнений классической термодинамики. Однако молекулярные расчеты капель, выполненные в последнее время в работах [6], не ответили на вопрос о нижней границе применимости термодинамики.

Для решения вопроса о нижнем пределе размеров применимости термодинамики с помощью анализа эффектов флуктуаций, необходимо использовать такую молекулярно-статистическую теорию, которая бы по возможности наиболее полно отражала все области применения термодинамики. Напомним, что методы термодинамики в одинаковой степени относятся к разным фазовым и агрегатным состояниям вещества, а также к их объемным и поверхностным областям [1, 2]. Этим требованиям в настоящее

время удовлетворяет дискретно-континуальное описание пространственного распределения молекул на базе так называемой модели решеточного газа (МРГ) [6-8].

В МРГ любая система разбивается на элементарные ячейки, имеющие средний размер компонентов (для простоты принято, что молекулы имеют соизмеримые размеры). МРГ является единственным методом статистической физики, который одинаково применим к трем агрегатным состояниям вещества, и современная ее трактовка обеспечивает наиболее точное описание распределений молекул по сравнению с традиционными методами, разработанными отдельно для газа, жидкости и твердых тел [9]. Она равнозначно описывает все плотности вещества от нулевых плотностей (аналог разреженных газов) до единичных (в мольных долях), как аналог плотных фаз. Это позволяет данной модели с одинаковых позиций рассматривать все три типа границ раздела между разными агрегатными состояниями [10]. В ней дискретным образом описывается пространственное распределение компонентов и континуальным способом распределение частиц внутри ячейки.

Впервые оценки для нижней границы применимости термодинамики были получены из анализа размерных флуктуаций на поверхности жидких капель в паре в модели с отсутствием учета межмолекулярного взаимодействия в работе [11]. В данной работе обсуждается переход к границам раздела твердое – флюид (пар или жидкость) и к учету влияния межчастных взаимодействий и движений молекул в плотных фазах на размерные флуктуации. Показан путь построения размерных флуктуаций в системе с сильным взаимодействием, и как вводятся оценки для определения нижней границы применимости термодинамики.

2. УЧЕТ ДИСКРЕТНОСТИ ВЕЩЕСТВА

Сами флуктуации связаны с дискретностью молекулярного строения любой системы, и они обусловлены тепловым движением молекул. Учет дискретности вещества требует применения соответствующего математического аппарата. Данный факт, отмеченный впервые в работе [12], требует использования разностного исчисления

[13] вместо традиционного непрерывного математического анализа [14]. В силу специфики молекулярных теорий молекулу нельзя дробить на более мелкие части, поэтому при рассмотрении производных, необходимых для определения экстремальных свойств молекулярных распределений, нельзя считать, что существует предел при бесконечном дроблении интервала, на котором стоит производная, как это делается в обычном дифференциальном исчислении [14]. Тип разностных производных также влияет на результат, поэтому в работе [15] было отмечено, что традиционные разностные (несимметризованные) производные [12, 13] должны быть заменены на симметризованные производные.

Пусть L – длина интервала, на котором определена производная. В Таблице 1 показаны выражения, определяющие производные в дифференциальном исчислении ($h \gg \lambda$) и в разностном (несимметричные и симметричные). Здесь h – приращение непрерывной переменной x , λ – среднее расстояние между молекулами плотной фазы. При проведении численных расчетов величина приращения h остается конечной, но много меньше, чем область характерного изменения рассматриваемой функции.

Чем больше длина интервала, тем выше точность выражения первой ($\Delta P(N)/\Delta N$) и второй ($\Delta^2 P(N)/\Delta N^2$) производных (где N – число молекул). В полностью симметричном разностном исчислении вторая производная определяется на интервале $L = 4\lambda$. В случае несимметричной разностной производной длина интервала в два раза меньше, чем в случае симметричной разностной производной.

Таблица 1
Первые и вторые производные в разных исчислениях.

Производная	Дифференциальное исчисление [14]	Разностное исчисление несимметричное [12, 13]	Разностное исчисление симметричное [15]
Первая	$\frac{dP(x)}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{P(x+h) - P(x)}{h} \right]$ $L = h$	$\frac{\Delta P(N)}{\Delta N} = \frac{P(N+\Delta N) - P(N)}{\Delta N}$ $L = \lambda$	$\frac{\Delta^2 P(N)}{\Delta N^2} = \frac{P(N+1) - P(N-1)}{\Delta N}$ $L = 2\lambda$
Вторая	$\frac{d^2 P(x)}{dx^2} = \lim_{h \rightarrow 0} \left[\frac{P(x+h) - 2P(x) + P(x-h)}{2h} \right]$ $L = 2h$	$\frac{\Delta^2 P(N)}{\Delta N^2} = \frac{1}{2} [P(N+1) - 2P(N) + P(N-1)]$ $L = 2\lambda$	$\frac{\Delta^2 P(N)}{\Delta N^2} = \frac{1}{4} [P(N+2) - 2P(N) + P(N-2)]$ $L = 4\lambda$

Рассмотрим однородную решетку с числом ближайших соседей z , которой будем моделировать структуру конденсированной фазы, и будем рассматривать распределение молекул в большом каноническом ансамбле (μ, M, T) , где символ μ – химический потенциал молекул \mathcal{A} в объемной фазе, T – температура, M – полное число узлов системы. Каждый узел может быть занят или свободен. Обозначим число молекул \mathcal{A} через N_A , тогда число свободных узлов равно $N_V = M - N_A$. Число ближайших пар связей в системе обозначим как $M_b = zM/2$.

Пусть J_0 – статсумма молекулы в газовой фазе, $\mu_0 = \beta^{-1} \ln(\beta P/J_0)$, $\beta = (\kappa T)^{-1}$, P – давление, есть статсумма частицы \mathcal{A} , зависящая от числа соседей k каждого сорта в локальном окружении (J – среднее значение или независящее от влияния соседей [7, 8]); ε – параметр парного потенциала взаимодействия, N_{ij} – число пар частиц ij (где $ij = \mathcal{A}, V$).

Выражение для статсуммы \mathcal{Q} в квазихимическом приближении (КХП) при учете взаимодействий только между ближайшими соседями, имеет вид

$$\mathcal{Q} = \sum_{N_A, N_{AA}=0}^{M, M_b} \mathcal{Q}_1, \quad (1)$$

где множитель \mathcal{Q}_1 запишется как [16]

$$\mathcal{Q}_1 = \left(C_M^{N_A} \right)^{1-z} (J_A(k|N_{AA}))^{N_A} \Omega \exp(\beta \varepsilon N_{AA}), \quad (2)$$

$$\Omega = M_b! / [N_{AA}! N_{VV}! [(N_{AV}/2)!]^2],$$

где $C_M^{N_A} = M! / [N_A! N_V!]$ – число сочетаний из M узлов по числу частиц N_A , находящихся на этих узлах. Корректирующий множитель $\left(C_M^{N_A} \right)^{-z}$ необходим для уточнения энтропийного множителя, так как в КХП завышается число независимых пар [7, 8]. В случае $\beta \varepsilon \rightarrow 0$ он приводит к точному решению, отвечающему хаотическому распределению молекул по узлам разного типа $\tilde{N}_{ij} = zN_i N_j / (2M)$.

Учет внутренних коллективных движений $J_A(k|N_{AA})$ молекул будем проводить для каждой конфигурации соседей k . Вводя отношение $J_k = J_A(k|N_{AA})/J$, перепишем формулы (1) и (2) как

$$\mathcal{Q} = \left(C_N^{N_A} \right)^{1-z} (J)^{N_A} \sum_{N_{AA}=0}^M (J_A(k|N_{AA})/J)^{N_A} \Omega \exp(\beta \varepsilon N_{AA}) = \left(C_N^{N_A} \right)^{1-z} (J)^{N_A} \sum_{N_{AA}=0}^M \Omega \exp[\beta \varepsilon (N_{AA}) N_{AA}], \quad (3)$$

где введено обозначение для эффективного

парного параметра взаимодействия

$$\varepsilon(N_{AA}) = \varepsilon + \delta \varepsilon(N_{AA}), \quad (4)$$

$$\delta \varepsilon(N_{AA}) = \frac{2}{z} \sum_{k=1}^z \Lambda'_A(k) \beta^{-1} \ln(J_k),$$

здесь

$$\Lambda'_A(k) = \Lambda_A(k) / t_{AA} = C_z^k t_{AA}^{k-1} t_{AV}^{z-k}.$$

Нижний предел суммы равен $k = 1$, так как слагаемое в (4) при $k = 0$ равно нулю (из-за равенства единице отношения статсумм). Коллективный характер внутренних движений приводит к появлению эффективного параметра латерального взаимодействия $\varepsilon(N_{AA})$, в который входит свободная энергия внутренних движений и потенциальная энергия межмолекулярных взаимодействий. Величина $\delta \varepsilon(N_{AA})$ определяет влияние локального окружения на энергию пары при данном среднем числе пар соседей N_{AA} .

Для анализа флуктуационных вкладов рассмотрим вероятность системы $P(\{N_A, N_{AA}\}) = \mathcal{Q} \exp[\beta \mu N_A]$, находиться к конкретным состояниям большого канонического ансамбля. Условия экстремума $\Delta \ln P(\{N_A, N_{AA}\}) \Delta N_A = 0$ и $\Delta \ln P(\{N_A, N_{AA}\}) \Delta N_{AA} = 0$ дают уравнения для локальной изотермы адсорбции, связывающей химический потенциал системы ($\mu = \mu_0 + \beta^{-1} \ln(J)$), задаваемого термостатом, с числом молекул N_A , и связь между парными функциями:

$$\beta(\mu + \delta \mu) = \frac{1}{2} \left[(1-z) \ln \frac{N_A(N_A+1)}{N_V(N_V+1)} + \ln \frac{(N_{VV}-z)! [(N_{AV}+z)/2!]^2}{(N_{VV}+z)! [(N_{AV}-z)/2!]^2} \right], \quad (5)$$

$$\beta[\varepsilon(N_{AA}) + \varepsilon_1] = \frac{1}{2} \ln \frac{N_{AA}(N_{AA}+1) N_{VV}(N_{VV}+1)}{[N_{AV}/2(N_{AV}/2+1)]^2}, \quad (6)$$

где $\delta \mu = N_A \Delta \delta \varepsilon(N_{AA}) / \Delta N_A$ и $\varepsilon_1 = N_{AA} \Delta \delta \varepsilon(N_{AA}) / \Delta N_{AA}$ – точные разностные производные от функции (4). Слагаемые $\delta \mu$ и ε_1 определяют влияние эффективного параметра латерального взаимодействия (4) и размерные поправки за счет ограниченного размера системы.

Формулы для элементов дисперсионной матрицы $\eta_{km} = -(1/2) \frac{\Delta^2 \ln P(\{N_A, N_{AA}\})}{\Delta X \Delta Y}$ [2], где символы X и Y относятся к независимым переменным N_A и N_{AA} , строятся при средних

значениях, определяемых из решения системы уравнений (5) и (6). Зная η_{km} можно получить поправки ΔX_k к степеням заполнений узлов разного типа и их парным вероятностям за счет флуктуаций в виде

$$\Delta X_k = -\frac{1}{2} \frac{\partial \ln Det}{\partial \ln(\lambda_k)} = -\frac{1}{2} \sum_{b=1}^{T_D} \frac{\partial \ln Det}{\partial X_b} \frac{\partial X_b}{\partial \ln(\lambda_k)}, \quad (7)$$

где Det – детерминант дисперсионной матрицы, составленный из элементов η_{km} , его размерность $T_D = 2$ равна числу независимых переменных N_A и N_{AA} , и выразить степени заполнений узлов с учетом флуктуаций $X_k(\text{фл}) = X_k + \Delta X_k$. В формуле (7) используются $\lambda_k = \exp(\beta\mu)$ для N_A и $\lambda_k = \exp(\beta\varepsilon)$ для N_{AA} . Для расчета производных $\partial X_b / \partial \ln \lambda_k$ используется система уравнений (5) и (6). Производные $\partial \ln Det / \partial X_b$ рассчитываются численно. Приведем структуру выражений для элементов дисперсионной матрицы η_{km} , используемых в уравнении (7):

$$\frac{\Delta^2 \ln P}{\Delta N_A^2} = \frac{\Delta^2 \ln P}{\Delta N_A^2} \Big|_{J=\text{const}} + \beta \frac{\Delta \delta \mu}{\Delta N_A}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^2 \ln P(N, N_{AA})}{\Delta N_{AA}^2} &= \frac{\Delta^2 \ln P(N, N_{AA})}{\Delta N_{AA}^2} \Big|_{J=\text{const}} + \\ &+ 2\beta \frac{\Delta \delta \varepsilon}{\Delta N_{AA}} + \beta \frac{\Delta^2 \delta \varepsilon}{\Delta N_{AA}^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta^2 \ln P}{\Delta N_A \Delta N_{AA}} &= \frac{\Delta^2 \ln P}{\Delta N_{AA} \Delta N_A} = \\ &= \frac{\Delta^2 \ln P}{\Delta N_{AA} \Delta N_A} \Big|_{J=\text{const}} + \beta \frac{\Delta \delta \mu}{\Delta N_{AA}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где слагаемые для случая $J = \text{const}$ определены в уравнениях (10)-(13) из работы [17] и здесь не дублируются.

3. СРАВНЕНИЕ КОНТИНУАЛЬНОГО И ДИСКРЕТНОГО ИСЧИСЛЕНИЙ

Общий принцип нахождения нижнего предела размера R_i применимости термодинамики – это сопоставление термодинамических свойств в континуальном и дискретном описаниях, чтобы выявить различия за счет ограниченности объема или размерных эффектов для малого числа частиц. На искривленных границах нужно дополнительно выявить соответствие между континуальным и дискретным описаниями

площади поверхности раздела фаз и внутреннего объема фаз. Во всех уравнениях термодинамики и механики сплошных сред для объемных фаз и поверхностей раздела предполагается отсутствие каких-либо флуктуаций. Математический аппарат, используемый в термодинамических уравнениях и для описания кривизны любого локального участка поверхности раздела [1, 2], это аппарат дифференциальной геометрии, оперирующей континуальными производными второго порядка.

Вопрос о том, какие характеристики малого тела, относящиеся к его объему или поверхности, должны сопоставляться, играет важную роль. При заданной точности описания свойств объема капли ($M > 200$) радиус капли R_p много меньше, чем радиус R_s в случае описания поверхностных свойств.

Отметим, что понятие границы раздела фаз в термодинамике относится к макросистемам. Учет поверхностных вкладов необходим, если площадь поверхности A настолько развита, что вклад поверхностных вкладов в термодинамические потенциалы становятся соизмеримым с вкладом объемных фаз. Если для объемной фазы потенциал Гиббса G записывается как $G = \sum_i \mu_i m_i = U - TS + PV$, то для плоской и искривленной границы равновесной капли [6] этот потенциал имеет вид $G = \sum_i \mu_i m_i = U - TS + PV - \sigma A$, где использованы обычные обозначения для внутренней энергии U , энтропии S , температуры T , давления P , объема V , μ_i и m_i – химический потенциал и масса компонента i , σ – поверхностное натяжение (ПН).

Для изолированного малого тела все члены термодинамического потенциала должны быть описаны с одинаковой точностью, и уравнения термодинамики трактуют как объемные, так и поверхностные слагаемые с континуальной точки зрения – без учета эффектов флуктуации. При сопоставлении континуальной и дискретно-молекулярной точек зрения для изолированных малых тел необходимо выбирать поверхностные характеристики. Если в качестве условия на выбор точности описания выбирается только объем малого тела, то его поверхностные характеристики будут включать флуктуационные эффекты, что

меняет точность описания всей системы. Ниже рассматриваются величины относительных среднеквадратичных флуктуаций b на поверхности натяжения, а не внутри объема капли. Это необходимо, чтобы иметь не только объем, но и поверхность, не испытывающую флуктуации, т.е. отвечающую требованиям термодинамики.

Для более строгой оценки величины R_f сопоставим термодинамические свойства некоторого поверхностного участка с точки зрения (А) термодинамики и (В) молекулярной теории.

(А) С точки зрения теории сплошной среды рассматриваемый участок представляет собой элементарную минимальную площадку, с помощью которой «покрывается» полная поверхность (по лемме Бореля). Напомним, что согласно этой лемме [14], если полный замкнутый промежуток $[a, b]$ покрывается бесконечной системой открытых промежутков (т.е. без включения предельных точек данного промежутка), то из нее всегда можно выделить конечную подсистему открытых промежутков, которая также покрывает весь полный промежуток $[a, b]$. Это означает, что для континуума внутренних точек рассматриваемого конечного интервала можно построить некоторое покрытие, состоящее из конечного числа внутренних промежутков. Данная формулировка леммы Бореля выписана для простоты в случае одного измерения. Ее обобщение на двумерную поверхность проводится дословно, заменяя термин «интервал» на термин «область», и имеет такой же смысл. С точки зрения термодинамики этот обсуждаемый участок отвечает макроскопическим радиусам и является плоским.

(В) С точки зрения дискретной среды тот же сопоставляемый участок представляет собой минимальный участок, на котором должны быть определены термодинамическая функция, ее первая и вторая производная. Согласно описанному выше подходу к дискретным системам, такой участок есть локальная область, содержащая в одном измерении минимальное число узлов $L = 4l$. Для окружности двумерной капли мы

имеем одно измерение и два измерения для сферической поверхности.

Сопоставление двух способов описания минимального участка поверхности (А) и (В) дает ответ на искомый радиус капли.

4. ДВУМЕРНАЯ КАПЛЯ

«Поверхность» двумерной капли есть окружность, которая аппроксимируется правильным вписанным многоугольником, содержащим N_s – число сторон, с длиной основания $L = 4l$ (рис. 1а). Обозначим символом ξ – точность совпадения длины многоугольника и длины окружности, тогда легко получить, что $R_f/\lambda = N_s L$, где $N_s = \pi/(6\xi)^{1/2}$ определяется точностью ξ описания длины окружности ломанной линией. С физической точки зрения точность ξ определяет число частиц N_s , находящихся на разделяющей поверхности.

Процедура вписывания ломанной линии в окружность быстро сходится. При $N_s = 4$ имеем точность $\xi \sim 10\%$, а для $N_s = 6$ – точность $\xi \sim 4.5\%$, что соответствует $R_f = 16$ и $24l$, для которых $\eta \sim 1.8\%$ и 1.2% . Очевидно, что данные значения относятся к достаточно грубой аппроксимации. Точность расчета концентрационных профилей капель, как правило, не ниже, чем $\sim 0.1\%$, поэтому, повышая точность соответствия числа частиц на разделяющей поверхности, будем иметь для $N_s = 12$ (точность $\xi \sim 1\%$, $R_f = 48l$ и $\eta = 0.6\%$) и $N_s = 24$ (точность $\xi \sim 0.5\%$, $R_f = 96l$ и $\eta = 0.3\%$). Отметим, что в последнем случае среднеквадратичная флуктуация η еще больше, чем точность расчета концентрационного профиля.

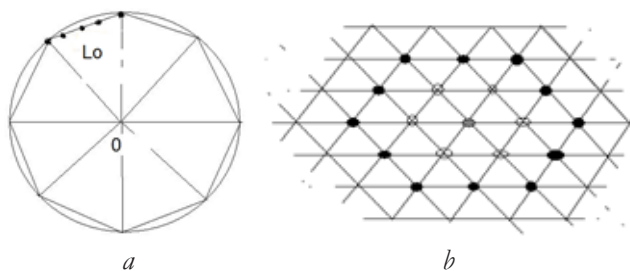


Рис. 1. а) Схема при вписывании многоугольника в окружность двумерной капли. б) Элементарная площадка для поверхности сферы. Серый кружок – центр, светлые кружки – первые соседи, темные кружки – вторые соседи на решетке $z = 6$.

5. ТРЕХМЕРНАЯ КАПЛЯ

Для сферической капли необходим учет второго измерения. В этом случае элементарной площадке отвечает площадь $S_0 \sim L^2$. Будем аппроксимировать поверхность сферической капли радиуса R множеством таких элементарных площадок («математических точек»). Наиболее плотной двумерной упаковке молекул отвечает структура $z = 6$ с длиной связи между ячейками λ . Данная структура имеет анизотропную площадку, образованную ячейками в пределах двух координационных сфер вокруг центральной ячейки. Максимальный диаметр элементарной площадки с такой структурой равен отрезку длиной L (рис. 1b). Минимальный размер площадки равен $2 \times 3^{1/2} L$. Это приводит к величине $S_0 = 6 \times 3^{1/2} \lambda^2$.

Каждая плоская элементарная площадка может служить основанием для конуса, который проведен из центра сферы. Для упрощения оценок будем полагать, что элементарная площадка имеет форму круга, тогда поверхность сферической части конуса, опирающегося на данную площадку, является фигурой вращения и может быть легко определена [14]. Обозначим ее через S_c . Полное число конусов, находящихся на поверхности сферы радиуса R , равно числу молекул $N_c = 4\pi R^2 / S_c$, совпадает с числом площадок, аппроксимирующих сферу. Можно ввести эффективный радиус круга, равный по площади рассматриваемой площадке, определив его как $R_{ef} = (S_0 / \pi)^{1/2}$. Тогда величина $S_c = 2\pi R^2 [1 - \{1 - (R_{ef} / R)^2\}^{1/2}]$. Разлагая выражение для S_c под радикалом до второго члена малости, получим связь между $(S_0 - S_c)$ и отношением (R_{ef} / R) .

Учитывая пропорциональность числа молекул и площади плоской элементарной площадки, потребуем, чтобы разница площадей всех плоских площадок и всех сферических частей вписанных конусов удовлетворяла условию

$$S_0 - S_c / S_0 < \xi_s \tag{11}$$

где ξ_s – относительная точность описания площади поверхности капли заданного радиуса R_l (где $\xi_s \sim \xi_s^2$). Это условие легко достигается при увеличении величины радиуса сферы. Условие малости флуктуаций плотности на границе минимальных размеров применимости

термодинамики проверяется косвенным образом по сравнению с величиной η – относительной среднеквадратичной флуктуации [2] числа молекул N_s , находящихся на поверхности сферы радиуса R_l . Величина η должна заведомо быть меньше, чем возможность точного экспериментального определения величины поверхностного натяжения σ .

В итоге, из условия (11) следует выражение, связывающее размер диаметра сферы R_l и величину точности описания площади поверхности сферы ξ_s : $R_l / \lambda = [6 \times 3^{1/2} / (2\pi \xi_s)]^{1/2} = 1.29 / \xi_s^{1/2}$, измеренной в единицах длины ячейки λ . Данному выражению отвечают следующие наборы значений: $\xi_s \sim 0.1\%$, $R_l = 41\lambda$ и $\eta \sim 0.7\%$; $\xi_s \sim 0.05\%$, $R_l = 82\lambda$ и $\eta = 0.34\%$; $\xi_s \sim 0.01\%$, $R_l = 129\lambda$ и $\eta \sim 0.2\%$.

Учитывая, что точность расчетов системы уравнений в молекулярной теории [6] не ниже, чем 10^{-3} или 0.1% , получаем $R_{c1} / \lambda = 41$, что, по-видимому, удовлетворяет существующим экспериментальным методикам [3-5]. В случае существенного повышения возможностей эксперимента для более точного определения поверхностного натяжения необходимо уменьшение величины критерия до $\xi = 10^{-4}$, что приведет к повышению радиуса до $R_{c2} / \lambda = 129$ и будет отвечать значению $\eta \sim 0.2\%$.

Данная оценка хорошо коррелирует с результатами численных расчетов, приведенных в [6]: вплоть до приведенных критических температур $\tau = 0.99$ ширина переходного слоя k как для плоской границы, так и для капель, не достигает указанной величины R_{c1} / λ . Поэтому следует считать, что для $R_{c1} < 41\lambda$ термодинамическое описание не является обоснованным. Для атомов аргона это отвечает $R_{c1} \sim 16$ нм. Допуская, что при $\xi_s \sim 0.05\%$ можно пренебречь как дискретностью вещества, так и вкладами флуктуаций, это дает обоснованность использования термодинамического описания при $R_{c2} > 80-100\lambda$ (или $R_{c2} \sim 40$ нм для атомов аргона). Таким образом, минимальный размер радиуса капли R_s , начиная с которого можно использовать термодинамическое описание, составляет от 16 до 40 нм. Эти оценки хорошо согласуются с исходными постулатами термодинамики о необходимости наличия в системе достаточно больших количеств вещества.

6. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФЛУКТУАЦИЙ

Традиционно при качественном обсуждении роли флуктуаций используется оценка относительной средне-квадратичной флуктуации для распределения Пуассона $\eta_p = \langle N^2 \rangle^{1/2} / N = N^{-1/2}$ [1, 2]. Главным условием в данном распределении является отсутствие корреляций между молекулами. Оно построено для макроскопически малой подсистемы, в которой может находиться любое число молекул, лишь бы оно было мало по сравнению с полным числом молекул в полной системе, из которого выделена данная подсистема.

Выше для капель при анализе ξ и ξ_s при варьировании M использовалась величина η , являющаяся аналогом чисел η_p , который был рассчитан для числа молекул N , находящихся в системе в виде малого компактного тела (а не изолированных молекул). Обсудим соответствие между величинами η и η_p для малых тел. Для этого рассмотрим, как меняется величина среднеквадратичной флуктуации η однородной системы, содержащей M центров, в задаче равновесного заполнения монослоя на разделяющей поверхности.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости функции D , непосредственно связанные с величиной η как $D = -2\eta$ [15], зависящей от размера области M и от числа молекул N в данной области ($N_v = M - N$)

$$D = -\frac{1}{4} \ln \left[\frac{N(N-1)N_v(N_v-1)}{(N+1)(N+2)(N_v+1)(N_v+2)} \right].$$

Эта формула получена с использованием симметричных разностных производных. Зависимости D от $\theta = N/M$ для однородной системы $M = 10^m$ при разных значениях m даны на

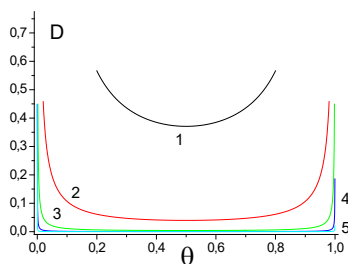


Рис. 2. Зависимость D от θ для однородной поверхности при $M = 10^m$ с использованием симметричных разностных производных, значения m показаны на кривых [6].

кривых рис. 2. Связь D с величинами η_p следует из равенства $N = \theta M$. Максимальные значения D относятся к области малых и больших степеней заполнения θ . В области средних заполнений величина η значительно ниже.

Флуктуации для малого числа молекул в малых системах ведут себя похожим образом, как в макроскопических системах - быстро увеличиваются с уменьшением N . Это позволяет использовать величину η вместо η_p для обычного распределения Пуассона. При увеличении плотности для малых систем (где $N \sim M$) наблюдается такой же рост флуктуаций, как и для малого числа молекул. Этот факт связан с наличием вакансий, тогда как в реальных жидкостях должна быть флуктуация областей разряжения, идентичная флуктуации числа молекул малой плотности - инверсии фаз отвечают процессы формирования пузырьков в жидкости.

Для $M = 10^4$ в области малых и больших заполнений появляются отличия от нулевых значений для 2-3% плотности. Далее с уменьшением M до 10^3 область отличий D от нулевого значения простирается до 20%. При еще меньших значениях M величина D отличается от макроскопического размера во всем диапазоне плотности, начиная с $M = 500-600$. Кривые для $M = 10$ демонстрируют максимальные отличия дисперсии для малых участков.

Чтобы можно было полностью пренебречь флуктуациями плотности, необходимо уменьшить D во всем диапазоне θ . С ростом M величина дисперсии резко уменьшается. Так для $M = 10^5$ дисперсия остается близкой к нулевой во всем диапазоне плотности, то этот размер можно считать аналогом величины R_{cr} . Для разделяющей поверхности капли данное M отвечает радиусу $R/\lambda \sim 46$. Данная величина близка к полученной ранее оценке $R/\lambda = 41$ при $\xi_s = 0.1\%$, которой отвечает $\eta \sim 0.7\%$.

Проведенный расчет подтверждает универсальность полученных оценок. Они основаны на дискретной природе вещества, не связаны с деталями молекулярного распределения и не зависят от температуры. Однако вблизи критической точки требуется специальное рассмотрение.

7. ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Структура плоских граней малого твердого тела аналогична структуре плоской макро-решетки, поэтому сопоставление непрерывного и дискретного описаний проводится по величинам термодинамических функций. Эти функции могут быть посчитаны в рамках макроскопического описания через дифференциальные производные от термодинамических потенциалов или в рамках разностного исчисления с симметричными производными, определяющими равновесные функции распределения. Их разность иллюстрирует отличие между малыми и макроскопическими телами, в которых важен учет флуктуаций, и макроскопическими телами, для которой наличие флуктуаций пренебрежимо мало.

Теорема Вульфа [4], дополняя условия равновесия Гиббса для твердого тела, приводит к существованию поверхности кристалла в виде набора граней разной ориентации. Это дает для каждой ориентации границ свое значение ПН. Распределения макроскопических граней по ориентациям рассматривались в работе [2]. Основной вывод работы заключается в том, что в равновесии число таких разных граней соответствует только малым значениям индексов Мюллера (увеличение индекса Мюллера существенно повышает значения ПН).

Поэтому естественно считать, что для малых кристаллов равновесному состоянию отвечают такие размеры, для которых становится необходимым учет межреберных вкладов [4]. В целом задача анализа флуктуаций на малых кристаллах сводится к рассмотрению конечного числа граней и их межреберных областей, т.е. поверхность твердого тела рассматривается как неоднородная, состоящая из разных ограниченных плоских участков.

Микроскопическая теория таких систем рассмотрена в работах [6, 15]. Учет флуктуаций для неоднородных идеальных систем сводится к суммированию вкладов любых характеристик на отдельных гранях. Поэтому все обсуждаемые выше результаты легко обобщаются путем суммирования с весами F_q и заменой полного заполнения θ на локальные заполнения $\theta_q = N_q/M_q$, относящиеся к узлам типа q , $1 \leq q \leq t$,

t – число типов узлов, M_q – размер грани q , N_q – число молекул на ней.

Обобщение уравнений для флуктуации плотности адсорбированных молекул на неоднородной поверхности малых частиц в первом порядке по N^{-1} запишется как

$$\eta = \sum_{q=1}^t M_q \eta_q, \quad \eta_q = \theta_q(1 - \theta_q) / (1 - D_q),$$

$$D_q = \frac{1}{2M_q} \left(\frac{M_q + N_q^2 + (M_q - N_q)^2}{(N_q + 1)(M_q - N_q + 1)} \right), \tag{12}$$

где η_q – вклад локальных флуктуаций плотности на участке узлов типа q . При увеличении M_q второе слагаемое знаменателя D_q в η_q обращается в ноль, и получается известное выражение для макрофлуктуаций [18].

Анализ данного выражения показывает: 1) Максимальные локальные размерные флуктуации плотности существуют при $\theta_q \rightarrow 0$ и $\theta_q \rightarrow 1$. При $\theta_q \sim 1/2$ реализуются максимальные флуктуации плотности, не связанные с размерными эффектами, в том числе, и для макроскопических систем. 2) Важную роль в величине η играют соотношения M_q/M_p . 3) Макрофлуктуации плотности на неоднородной поверхности осциллируют – максимальное число осцилляций равно числу типов центров t , что дает потенциальную возможность оценить их из эксперимента [15, 18]. Этот фактор может быть важен при рассмотрении экспериментальных данных для малых микрокристаллов сенсоров и катализаторов.

8. ЛАТЕРАЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И НЕОДНОРОДНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Рассмотрим флуктуации для простейшего случая адсорбции одного вещества на различных однородных кристаллических гранях. Пусть учитываются латеральные взаимодействия в приближении молекулярного поля: параметры ε_{qq} зависят от типа грани q , $1 \leq q \leq t$ [15], но пусть каждая грань рассматривается отдельно. Это позволяет переписать выражение для статсуммы (3) для грани q в виде

$$Q_q(N_q, M_q, T) = M_q! / (N_q! N_q^V!) \exp(z_{qq} \beta \tilde{\varepsilon}_{qq} N_q^2 / 2M_q),$$

где $\tilde{\varepsilon}_{qq} = \varepsilon_{qq} + \delta\varepsilon_{qq}(\theta_q^A)$,

$$\delta \varepsilon_{qq}(\theta_q^A) = \frac{2}{z} \sum_{k=1}^z C_{z_q}^k (\theta_q^A)^{k-1} (\theta_q^V)^{z-k} \beta^{-1} \ln(J_k(q)).$$

Уравнение (8) для локальных среднеквадратичных отклонений на гранях твердого тела с учетом латеральных взаимодействий и размерных эффектов имеет вид

$$\frac{\Delta^2 \ln P_q(N_q, M_q)}{\Delta N_q^2} = \frac{1}{4} \ln \left[\frac{N_q(N_q-1)N_q^v(N_q^v-1)}{(N_q+1)(N_q+2)(N_q^v+1)(N_q^v+2)} \right] + z_{qq} \beta \left\{ \tilde{\varepsilon}_{qq} + 2\theta \frac{\partial \tilde{\varepsilon}_{qq}}{\partial \theta} + \frac{\theta^2}{2} \frac{\partial^2 \tilde{\varepsilon}_{qq}}{\partial \theta^2} \right\}.$$

Из этого уравнения следует, что в отсутствие эффектов корреляции между молекулами построенные выше вклады для размерных эффектов в идеальной модели сохраняют свой вид. Однако, наличие в этих уравнениях вклада от латеральных взаимодействий может существенно изменить решения полученных уравнений. В качестве примера укажем, как меняется в первом порядке по M_q^{-1} уравнение на флуктуационную поправку $\Delta \theta_q = \theta_q - \theta_q^\infty$ (здесь $\hat{\varepsilon}_{qq} = \tilde{\varepsilon}_{qq} + 0.5 \partial \tilde{\varepsilon}_{qq} / \partial \ln(\theta_q)$):

$$\Delta \theta_q = \frac{(1-2\theta_q)}{2M_q [1 - \beta \hat{\varepsilon}_{qq} z_{qq} \theta_q (1-\theta_q)]^2}. \quad (13)$$

С ростом размера грани отличия в заполнениях уменьшаются. Выражение (13) дает данную поправку, выделяя в знаменателе уравнение $\beta \hat{\varepsilon}_{qq} z_{qq} \theta_q (1-\theta_q) = 1$ для кривой спинодали, которая разграничивает метастабильную область и область термодинамической неустойчивости расслаивающихся молекул. Величина поправки на участке типа q зависит от характера межмолекулярного взаимодействия.

Если $\hat{\varepsilon}_{qq} < 0$, что отвечает случаю упорядочивающихся хемосорбированных молекул, то с увеличением вклада латерального взаимодействия $|\beta \hat{\varepsilon}_{qq} z_{qq}|$ величина знаменателя увеличивается по отношению к знаменателю для идеальной системы и влияние латерального взаимодействия совпадает с влиянием увеличения размера грани.

В случае притяжения между молекулами $\hat{\varepsilon}_{qq} > 0$ с ростом величины $\beta \hat{\varepsilon}_{qq} z_{qq}$ знаменатель уменьшается, поэтому влияние латерального взаимодействия и увеличение размера грани направлены в противоположные стороны. По мере приближения текущего значения локальной плотности θ_q на данной грани q к кривой спинодали характер поведения поправки зависит от соотношения величин M_q и квадратной скобки. Видно, что убывание знаменателя от плотности происходит очень быстро, поэтому для любой фиксированной величины M_q существует такая плотность, что поправка (13) резко возрастает. Более точное описание фазового поведения молекул для малых систем требует использования более точных приближений, чем приближение молекулярного поля.

9. ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление полученной величины R_l с размерной зависимостью ПН [6] приводит к следующим двум следствиям: 1) В термодинамике под нижним пределом размеров подразумевается величина $R \rightarrow 0$, поэтому это означает, что R_l является тем самым пределом, ниже которого термодинамика не может быть использована. 2) Если величина R_l заметно меньше общего диапазона изменения капель в нанометровом диапазоне (до 100 нм), то большая область этого диапазона может быть описана термодинамическими уравнениями, но при условии учета размерной зависимости величины ПН $\sigma(R)$. Для этой области размеров замена $\sigma(R)$ на условие $\sigma = \sigma_{bulk}$ является некорректной.

Однако, макроскопический ансамбль малых систем имеет пренебрежимо малый вклад флуктуаций, и он подчиняется обычным уравнениям на средние значения молекулярных распределений.

Внутренние области фаз. Для макроскопических объемных фаз можно сопоставить континуальное и дискретное описания малой области трехмерной решетки вокруг выбранного узла, и, дословно повторяя процедуру, использованную выше для поверхностных свойств, получить оценки для величин R_{l1}^v и R_{l2}^v для объемной фазы, которые по своему смыслу полностью аналогичны величинам R_{l1} и R_{l2} , пренебрегая

учетом состояния поверхности. Ограничиваясь континуальными связями $R_{11}^v = (3R_{11}^2)^{1/3}$ (аналогично для R_{12}^v) имеем радиусы внутренних областей $R_{11}^v = 17\lambda$ и $R_{12}^v = 29\lambda$. Эта связь исходит из равенства величины флуктуирующего вещества в разных подсистемах внутри фазы и в поверхностной области.

Таким образом, в силу своей специфики размерные флуктуации проявляются в предельных областях по величинам плотности $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$. В промежуточной области значений θ вклады размерных флуктуаций малы и во многих ситуациях ими можно пренебречь. Особенно это сильно заметно в области средних значений θ , при которых наиболее заметно проявляются вклады, связанные с межчастичными взаимодействиями и внутренними движениями молекул. Наоборот, в предельных областях величинам плотности $\theta \rightarrow 0$ и $\theta \rightarrow 1$ эффекты от влияния межчастичных взаимодействий и внутренних движений молекул проявляются слабо и ими можно пренебречь.

Эта специфика позволяет сделать вывод о том, что построенные оценки для идеальных моделей останутся преимущественно верными и для неидеальных моделей, за исключением случаев, отвечающих изменению фазового состояния вещества – например, в близкой по параметрам состояния к области сосуществования фаз.

10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирован молекулярно-статистический подход к определению нижнего предела характерного линейного размера области, к которой применима термодинамика. Естественным ограничением на использование термодинамических подходов является дискретная структура вещества на атомно-молекулярном уровне. Для описания размерных флуктуаций использованы молекулярная теория на основе модели решеточного газа, которая единственная дает равноточные результаты во всем диапазоне плотностей, и разностное исчисление, отражающее дискретное строение вещества. Рассмотрено влияние межчастичных взаимодействий и движений молекул в плотных фазах на размерные флуктуации. Их основное влияние проявляется в области средних заполнений.

Установлены нижние границы размеров, к которым применим термодинамический метод описания, отражающий отсутствие самопроизвольных тепловых флуктуаций на разделяющей поверхности капли: для изолированных капель $R_{11}/\lambda < 41$, для которых недопустимо использование уравнений термодинамики, и $R_{12}/\lambda \sim 80-100$, для которых строго обосновано использование уравнений термодинамики. Ограничение на нижний размер использования термодинамики означает, что величина $R_{11}/\lambda < 41$ должна рассматриваться как нижний термодинамический предел, отвечающий условию $R \rightarrow 0$. Рассмотрены ограничения на размеры областей во внутренних локальных объемах макрофаз ($R_{12}^v/\lambda > 29$) и на условия введения поправок по учету флуктуации плотности в макрофазах ($R_{11}^v/\lambda < 17$). Полученные оценки ориентированы на широкий спектр малых систем, возникающих при формировании новой фазы и в высокодисперсных системах.

Молекулярная теория может быть применена для расчета размерных флуктуаций многих реальных систем – она имеет такую же общность, как и безмодельная термодинамика, из-за своей возможности учета основных физических факторов (межчастичные взаимодействия, неоднородности на атомно-молекулярном уровне, учет колебательных и поступательных движений молекул), и это позволяет контролировать построенные оценки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gibbs JW. *Thermodynamics. Statistical Mechanics. V. 1, 434 p. and V. 2, 284 p.* Yale Univ. Press, New Haven, 1948.
2. Landau LD, Lifshitz EM. *Course of Theoretical Physics. Vol. 5: Statistical Physics.* Pergamon, Oxford, 1980, 544 p.
3. Adamson AW, Gast AP. *Physical chemistry of Surfaces.* Sixth Edition. New York, London, Wiley, 1997, 784 p.
4. Русанов АИ. *Фазовые равновесия и поверхностные явления.* Л., Химия, 1967, 388 с.
5. Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* London, Academic Press Inc., 1982, 303 p.
6. Tovbin YuK. *Small systems and fundamentals of thermodynamics.* CRC Press, Boca Raton, Fl, 2019,

- 415 p.
7. Hill TL. *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. N.Y., McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956, 464 p.
 8. Tovbin YuK. *Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1991, 348 p.
 9. Товбин ЮК. Проблема самосогласованного описания равновесного распределения частиц в трех агрегатных состояниях. *ЖФХ*, 2006, 80(10):1753-1766.
 10. Товбин ЮК. Линейное и поверхностные натяжения в области контактного угла трех-агрегатной системы и времена релаксации. *ЖФХ*, 2020, 94(8): в печати.
 11. Товбин ЮК. Нижняя граница размеров применимости термодинамики. *ЖФХ*, 2012, 86(9):1461-1476.
 12. Hill TL. *Thermodynamics of Small Systems. Part 2*. New York, Amsterdam, W. A. Benjamin, Inc., Publ., 1964, 209 p.
 13. Feller W. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*. Vol. 1. New York, Wiley, 1968, 528 p.
 14. Фихтенгольц ГМ. *Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 1 и Т. 3*. М., Физматгиз, 1963, с. 271.
 15. Товбин ЮК. Основы флуктуационной теории адсорбции на микрокристаллических частицах. *Химическая физика*, 2010, 29(12):74-86.
 16. Товбин ЮК. Влияние коллективных движений молекул внутри конденсированной фазы на флуктуации плотности малых тел. *ЖФХ*, 2017, 91(11):1987-1990.
 17. Товбин ЮК. Учет флуктуаций плотности в теории адсорбции латерально взаимодействующих молекул на микрокристаллических частицах. *ЖФХ*, 2012, 86(7):1301-1304.
 18. Oh BK, Kim SK. Fluctuation in adsorbed phases. *J. Chem. Phys.*, 1977, 67(8):3427-3436.

Товбин Юрий Константинович

д.ф.-м.н.

Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп., Москва 119991, Россия

tovbinyk@mail.ru.